

茶色素的化学成分研究

罗永明,李诒光*

(江西中医学院 药学系,江西 南昌 330006)

茶色素 (tea pigment)是由茶叶中以儿茶素为主的多酚类化合物氧化衍生而来的一类水溶性色素混合物^[1~3],江西绿色工业公司生产的由茶色素加工制成的中药新药——茶色素胶囊,具有清利头目、化痰消脂之功效^[4]。现代药理研究证明,该药具有调节血脂异常、抗动脉粥样硬化、抗凝促纤溶、抗脂质过氧化、增强免疫功能、改善微循环、抗肿瘤作用^[5~10];临床治疗缺血性心脑血管疾病和肿瘤,取得了良好效果^[11]。但它的化学成分研究尚未见报道。为了寻找茶色素的主要有效成分,阐明其药效学基础,我们对它的化学成分进行了研究,从中分离得到5个化合物,经化学方法和光谱数据分析,并与有关文献相对照,分别鉴定为没食子酸 (gallic acid, I)、儿茶素 (catechin, II)、肌醇 (inositol, III)、海波拉亭 (hypolaetin, IV)、芦丁 (rutin, V)等成分。这些化合物很可能是茶色素的有效成分。

1 仪器、药品与试剂

熔点用显微熔点测定仪 (WC-1型)型测定 (温度计未校正);紫外光谱用 BECKMAN DU-600测定;红外光谱用 FI-IR Spectroscopy 2000测定;MS 用 MAT-95, 711型测定;核磁共振用 JNM-GX400 AM500型和 DPX-300型测定;提取用 DQ3200超声仪;薄层层析和柱层析用硅胶分别由青岛海洋化工厂和上海化学试剂一厂生产;大孔树脂 (AB-8)型由天津南开大学化工厂生产;Sephadex-LH20由瑞典 Pharmacia Biotech公司生产;试剂均为分析纯。样品茶色素由江西绿色制药有限公司提供 (批号 980201);没食子酸对照品购自中国医药公司北京公司 (批号 890705);芦丁对照品购自中国药品生物制品检定所 (批号 080-90031)。

2 提取分离

茶色素干浸膏 500 g,用氯仿直接超声提取 3次,每次 15 min,滤过;滤液用乙酸乙酯先后萃取 3次,合并乙酸乙酯液;减压回收溶剂后,得到乙酸乙酯部分 B和水部分 C。取茶色素依常法乙酰化得部

分 D。部分 B和 D分别用硅胶 (100~200目)进行柱层析,氯仿-乙酸乙酯系统洗脱,先后从部分 B得到晶I、II;从部分 D分得晶III、IV;部分 C用经预处理过的 AB-8型大孔树脂进行柱层析,乙醇水溶液梯度洗脱。乙醇洗脱溶液用 Sephadex-LH20进行柱层析,得到晶V。

3 结构鉴定

晶I:浅红色针晶 (丙酮), mp 248℃~250℃, FeCl₃反应呈阳性, UV, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR数据和理化性质与文献报道的没食子酸基本一致^[12]。因此晶I应为没食子酸。

晶II:针状结晶, mp 212℃~216℃。易溶于丙酮,以上理化性质和 UV, IR, MS数据与文献报道的儿茶素基本一致^[13]。因此,晶II应为儿茶素。

晶III:为无色透明的短棒状晶体 (丙酮), mp 198℃~200℃。UV: λ_{max} (MeOH): 210 nm; IR ν_{max}^{KBr} (cm)⁻¹: 1 750, 1 368, 1 233, 1 043, 948, 931, 724, 610, 598, 442, 380; MS m/z 432 (M⁺), 390, 373, 271, 241, 210, 168 (100), 157, 126, 115; ¹H NMR (CDCl₃) δ 5.56 (1H, br, H-1), 5.41 (2H, d, J=10 Hz, H-3, 5), 5.15 (1H, t, J=10 Hz, H-4), 5.07 (2H, dd, J=2, 10 Hz, H-2, 6), 2.16 (3H, s, CH₃CO-), 1.97 (15H, s, 5×CH₃CO-)。 ¹³C NMR (CDCl₃) δ 169, 70.31 (C-1), 69.41 (C-3, 5), 68.47 (C-2, 6), 68.17 (C-4), 20.65, 20.44, 20.37。以上数据表明化合物 III应为六乙酰化肌醇。由于该化合物是从茶色素的乙酰化部分 (部分 D)中分得,故原茶色素中应含有肌醇。

晶IV:淡黄色粉末状晶体 (吡啶), mp 298℃~300℃,难溶于一般有机溶剂,溶于吡啶、氨水等碱性溶剂。UV: λ_{max} (MeOH) 210 nm; IR ν_{max}^{KBr} (cm)⁻¹: 3 080, 1 715, 1 618, 1 582, 1 508, 1 446, 1 338, 1 187, 1 106, 1 054, 983, 918, 757; MS m/z 428 (M⁺), 386, 368, 344, 303, 302 (100), 168, 129, 115, 97, 83, 79, 57; ¹³C NMR (C₅D₅N) δ 169.3, 159.7,

* 收稿日期: 2002-02-06

作者简介:罗永明 (1959-),男,江西省泰和县人,教授,硕士,现任江西中医学院药理学系副主任,一直从事中草药有效成分的研究。

Tel (0791) 6819394 E-mail loyn@163.net

159. 1, 158. 8, 158. 6, 158. 3, 149. 5, 149. 1, 147. 9, 139. 4, 119. 6, 111. 9, 111. 5, 111. 3, 110. 4, 110. 2, 107. 7, 107. 5, 20. 7, 20. 2 经与文献对照^[14],晶Ⅳ是 7, 8, 4'-三乙酰基海波拉亭。由于该化合物也来自茶色素的乙酰化部分(部分 D),因此,原茶色素中应含有海波拉亭。

晶V:黄色无定形粉末,荧光下呈亮黄色,溶于吡啶、热水和醇,略溶于水。mp 214℃~215℃。

UV: $\lambda_{\max}$ 258, 361 nm;其红外光谱和 TLC斑点能与芦丁标准品重叠,其它理化性质与文献报道的芦丁基本一致^[15]。因此,晶V应为芦丁。

参考文献:

- [1] 程启坤. 中国茶叶 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1981.
- [2] Brown A G, Eyton Y B, Holmes A, *et al.* Identification of the thearubigins as polymeric proanthocyanidins [J]. *Phytochemistry*, 1969, 8: 2333-2338.
- [3] Bailey R G, Nursten H E, McDowell I. Isolation and analysis of a polymeric thearubigin fraction from tea [J]. *J Sci Food Agric*, 1992, 59: 365-375.
- [4] 中华人民共和国卫生部. 中华人民共和国卫生部药品标准 [M]. WB3-B-2757-97, 100-101

- [5] 徐斯凡, 丁南华, 王晶磊, 等. 茶色素对高脂血症动物血脂含量的影响 [J]. *现代诊断与治疗*, 1995, 6(增刊): 4-5.
- [6] 徐斯凡, 丁南华, 王晶磊, 等. 茶色素对实验性动脉粥样硬化动物抗脂质过氧化作用的研究 [J]. *现代诊断与治疗*, 1995, 6(增刊): 6-8.
- [7] 丁南华, 徐斯凡, 王晶磊, 等. 茶色素对鹌鹑免疫器官重量的影响 [J]. *现代诊断与治疗*, 1995, 6(增刊): 9-10.
- [8] 王晶磊, 徐斯凡, 丁南华, 等. 茶色素对大鼠呼吸、血压、心电图和小鼠神经系统的影响 [J]. *现代诊断与治疗*, 1995, 6(增刊): 11-13.
- [9] 楼福庆, 杨祖才, 袁伟龙, 等. 茶色素对家兔实验性动脉粥样硬化的作用 [J]. *现代诊断与治疗*, 1995, 6(增刊): 14-15.
- [10] 中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所. 茶色素抗肿瘤作用的实验观察 [J]. *现代诊断与治疗*, 1995, 6(增刊): 16-19.
- [11] 全国《95-67课题》临床科研协作中心办公室编. 茶色素的临床运用 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1996.
- [12] Jeanette G. Atlas of Spectra Data and physical Constants for Organic Compounds. 2nd Edition Volume II [M]. CRC Press Inc, 1975.
- [13] 丛蒲珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [14] 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [15] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册 [M]. 北京: 人民卫生出版, 1986.

山生柳中的酚苷类化合物

封士兰¹, 胡芳弟¹, 段生玉¹, 苏策¹, 陈立仁^{2*}

(1. 兰州医学院药学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

山生柳为杨柳科柳属植物 *Salix oritrepha* Schneid, 藏医用其入药, 藏名朗玛, 能解热, 治妇科病^[1]。其化学成分和药理活性研究目前尚未见报道。我们做了部分药理活性研究, 结果表明其水提物具有抗炎、镇痛作用^[2], 多糖具有提高机体特异性和非特异性免疫功能的作用。对其化学成分进行了研究, 首次分离得到了水杨苷、水杨酰水杨苷、tremuloidine salicortine。这些化合物都是柳属植物的特征成分, 是首次从该植物中分离鉴定的。并对水杨酰水杨苷的¹³C NMR谱数据进行了归属。

1 材料和仪器

山生柳地上部分 1998年7月采集, 原植物由兰州医学院药学院赵汝能教授鉴定为山生柳 (*Salix oritrepha* Schneid), 标本(雌株)收藏在药学系药用

植物标本室(标本号 9805103)核磁共振仪: Bruker AM-400, FT-NMR仪 ¹H NMR 400 MHz, ¹³C NMR 100 MHz 质谱 (EI-MS, FAB-MS); VG 2AB-HS型质谱仪; 熔点测定仪: XT-4型显微熔点测定仪 (温度计未校正)。

2 提取、分离和纯化

山生柳枝地上部分, 阴干, 9.3 kg, 用 80% 甲醇回流提取 6次, 回收甲醇得粗浸膏。将浸膏分散于适量水中, 分别用石油醚、乙酸乙酯萃取, 乙酸乙酯层回收溶剂后, 再用水溶解, 水溶解部分过大孔树脂, 依次用水和 20%、40%、60%、80% 乙醇洗脱。20% 乙醇洗脱部分, 用硅胶反复柱层析, 氯仿-甲醇水, 氯仿-丙酮-甲醇洗脱, 得化合物 I 97 mg, II 20 mg, III 40 mg。40% 乙醇洗脱部分, 用硅胶多次柱层析,

* 收稿日期: 2002-04-06

基金项目: 甘肃省 1999年中青年科技研究基金 YS991-A23-012

作者简介: 封士兰 (1957-), 女, 陕西安康人, 1982年兰州医学院药学系毕业, 现任兰州医学院教授, 2000年7月在中国科学院兰州化学物理研究所攻读分析化学博士学位, 研究方向为中草药化学成分提取、分离、结构鉴定、含量测定, 中药制剂生产工艺、质量标准 and 化学成分检测方法研究。Tel (0931) 8289515

* 通讯作者